

22-3-3

Italian/Translation

Italian patent application B-65/96-01

Title: **CONTINUOUS PROCESS FOR PREPARATION OF OLEFIN OXIDES**

### **Summary**

Continuous process for the synthesis of olefin oxides by direct oxidation of an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a solvent, a catalytic system composed of titanium silicalite and a neutralizing agent, said process being characterized by the fact that it consists of use of three reaction units arranged in series, the reaction product obtained from the first two reaction units being distilled for recovery of the oxide product before being returned to the reaction.

### **Description**

The present invention concerns a continuous process for the synthesis of olefin oxides.

More specifically the present invention refers to a continuous process for the synthesis of propylene oxide by direct oxidation of propylene with hydrogen peroxide.

In the literature the synthesis of olefin oxides by oxidation of an olefin with oxygen stemming from the decomposition of hydrogen peroxide is mentioned. For example, in US 5 468 885 a process is described for epoxidation of an olefin with hydrogen peroxide in which a gas mixture composed essentially of the olefin and of oxygen derived from the decomposition of the  $H_2O_2$  after separation from the liquid reaction mixture is treated with an absorbent liquid in order to recover the olefin while the remaining oxygen is mixed with an inert gas in order to avoid the formation of flammable gaseous compositions.

The literature also mentions the synthesis of olefin oxides by direct oxidation of the olefin with hydrogen peroxide. US patent 4 937 216, for example, describes the direct oxidation of olefin compounds with  $\text{H}_2\text{O}_2$  that is conducted in the presence of a catalyst chosen from the synthetic zeolites containing titanium atoms. More specifically the synthetic zeolites are treated with alkaline substances before and/or during their use in the reaction.

The process in US patent 4 937 216 permits one to obtain high degrees of conversion of the reagents and selectivities with the respect to the olefin oxide. However, this process has been described essentially on the laboratory scale with discontinuous realization in practice.

The inventor has refined the process of US 4 937 216 by providing a design which preserves the high conversion and selectivity, guaranteed by the titanium-silicalite catalyst and can also be operated continuously by using as the total olefinic charge the fresh olefin coming from the storage container and the unreacted recycled olefin.

Therefore, the subject of the present invention is essentially a continuous process for the synthesis of olefin oxides by direct oxidation of an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a solvent, a catalytic system composed of a zeolite containing titanium and possibly a second heteroatom and of a neutralizing agent, said process being characterized by the fact that it consists of the following operations:

a) feeding to a first reactor R1 a portion of the olefin of the total charge together with an aqueous solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , the recycled solvent and the neutralizing agent,

b) feeding the filtered liquid product from the first reactor R1 to a first distillation column D1 to obtain a head product composed essentially of the olefin oxide and a tail/foot product composed essentially of solvent and hydrogen peroxide,

c) feeding the tail product from the first distillation column D1 together with a second portion of the olefin of the total charge, if necessary with reintroduction of hydrogen peroxide, to a second reactor R2,

d) feeding the filtered liquid product of the second reactor R2 to a second distillation column D2 to obtain a head product consisting essentially of olefin oxide and a tail product composed essentially of solvent and hydrogen peroxide,

e) feeding the tail product of this second distillation column D2 together with a third portion of the olefin of the fresh charge to a third reactor R3 for elimination of the hydrogen peroxide,

f) feeding the liquid product from the reaction unit R3 to a third distillation column D3 to obtain a head product composed essentially of olefin oxide and a tail product composed essentially of solvent and water,

g) feeding the head products from the distillation columns D1, D2 and D3 together with the discharge from the reactors into a distillation column D4 to obtain a head product composed essentially of the unreacted olefin, which is recycled to the reactors R1 and R2 and a tail product composed essentially of olefin oxide;

h) feeding the tail product from the distillation column D4 to a purification section for recovering the residual unreacted olefin still present, which is recycled to the reactors R1 and R2, a liquid phase composed essentially of solvent, which is recycled to the third distillation column D3 and olefin oxide of commercial purity,

i) feeding the tail products from the third distillation column to a solvent recovery section in order to obtain a head product composed essentially of the solvent which is recycled to the reactor R1 and a bottom product composed essentially of water and of secondary reaction products which are dumped.

According to the process which is the subject of the present invention the preferred olefin is propylene with a purity greater than 70%. Preferably the propylene is available as a stream from steam cracking in a purity of at least 96%. The remaining 4% being composed of propane and the typical C<sub>3</sub>- impurities.

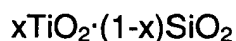
The hydrogen peroxide, the means for oxidizing the olefin, is used as an aqueous solution with a minimum titer of 1% by weight, preferably greater than or equal to 35 wt.%.

The solvent used as a reaction agent is chosen from the liquids compatible with hydrogen peroxide and capable of solubilizing the olefin, especially propylene, and the olefin oxide product. Preferred solvents are the polar liquids such as alcohols, ketones, ethers and glycols, etc., with a carbon atom number equal to or less than 6 which are described, for example, in Italian patent 1 196 06. In particular the solvents suited to this purpose are the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alkyl alcohol such as methanol, n-propanol or i-propanol, preferably methanol.

The zeolytic oxidation catalyst is preferably chosen from among the titanium silicalites. For example, one may use titanium silicalite with MFI structure as described in US patent 4 410 501 or the same titanium silicalites modified with trivalent metals such as, for example, aluminum, iron, boron or gallium. The latter are described in European patents EP 226 257 B1, 226 258 B1 and 266 825 B1.

It is also possible to use titanium silicalites with a MEL or intermediate MFI/MEL structure as described in Belgium patent 1 001 038. Other titanium silicalites may be chosen from among the beta zeolites containing titanium and having BEA structure which are described in US patent 5 453 511, the beta zeolites containing titanium and aluminum and having BEA structure which are described in Spanish patent 2 037 596, ZSM-12 [zeolites] containing titanium and possibly aluminum and having MTW structure which are described in "Zeolites" 15, (1995), page 236, ZSM-48 [zeolites] containing titanium and possibly aluminum described in "Journal of Chemical Communications" 1992, page 745, etc.

Preferred catalysts according to the present invention, however, are titanium silicalites of the formula:



where x represents a number from 0.0001 to 0.04, described, for example, in US patents 4 410 501, 4 824 976, 4 666 692, 4 656 016, 4 859 785 and 4 937 216. The catalyst is charged directly into reactors R1 and R2 in a quantity ranging from 2 to 10% by weight, relative to the total liquid mixture of reagent plus catalyst (slurry).

The neutralizing agent or co-catalyst is chosen from the organic and/or inorganic salts of the alkaline and alkaline earth metals. In particular the carboxylates are preferred such as, for example, the formates and acetates of sodium or potassium and the carbonates, bicarbonates and phosphates of sodium or potassium etc. As opposed to the catalyst the neutralizing agent or co-catalyst is fed continuously and has a concentration such as to neutralize the acidity of the slurry.

More specifically in the case of catalysts composed of modified titanium silicalites the concentration of the co-catalyst is such as to neutralize the acidity

associated with the trivalent metal. On the other hand, in the case of titanium silicalites that are not modified the concentration of the co-catalyst ranges from 1 to 5000 ppm (by weight) relative to the slurry, preferably 5 to 1000 ppm and more preferably from 10 to 60 ppm.

The oxidation reaction takes place at a temperature ranging from -10 to 100°C, preferably 40 to 100°C or 40 to 60°C and at a relative pressure between 1 and 25 bar with a flow rate of reagent such as to give molar ratios of olefin/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between 1 and 20, preferably 1 to 6.

The olefin of the charge is fed to the stage of reaction in three separate portions. Preferably to two reactors R1 and R2 one feeds both fresh olefin coming from the storage container and also that of the unreacted recycle while the unit R3 is fed only with fresh olefin.

According to an alternative mode of realization of the process according to the present invention, the feed of the hydrogen peroxide may be further divided into two fractions. The first corresponding to ca. 70-80% of the total is fed to reactor R1, the remainder to reactor R2.

Reactors R1 and R2 are of the CSTR type (continuous stirred tank reactor) or of the PFR type (plug flow reactor), are isothermal and operated under substantially identical operating conditions. The reaction unit R3, however, is composed of three isothermal, tubular or adiabatic PFR reactors arranged in series and operating essentially under the same conditions as R1 and R2. The functioning of these three reactors assures that two of them will be in service while the third is out of service for regeneration of the catalyst bed.

According to the process of the present invention the reaction products from reactors R1 and R2, when filtered, is returned continuously to be fed into the distillation columns D1 and D2. Small portions of the slurries from reactors R1 and R2 are also removed continuously for the regeneration of the catalyst. This takes place by scrubbing with fresh solvent at a temperature between 80 and 160°C and a pressure such as to maintain the solvent in the liquid state.

Having undergone scrubbing the catalyst free of solvent is returned to the respective reactors.

The overall reaction of oxidation of the olefin is conducted in such a way as to maintain in the flow exiting from the unit R3 a concentration of  $\text{H}_2\text{O}_2$  lower than 100 ppm with selectivity of the same for olefin oxide greater than 95%.

The distillation columns D1, D2 and D3 operate essentially under the same operating conditions and discharge from the head flows in the vapor phase composed essentially of unreacted olefin, olefin oxide, inert substances, such as aliphatic hydrocarbons, such as propane and solvent vapors. From the tail columns D1, D2 and D3 discharge streams in the liquid phase of variable composition.

The vapors from the head of columns D1-D3 are fed to an atmospheric distillation column D4 for recovering from the head the unreacted olefin. The latter is recycled for the synthesis of the olefin oxide after a purging for partial elimination of the inert materials. The column D4 is then fed with vapors coming from the exit of reactors R1-R3.

While the streams from the tail of these distillation columns D1 and D2 still contains perceptible quantities of hydrogen peroxide and are therefore recycled for the synthesis of the olefin oxide the stream from the tail of the column D3 is substantially

free of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and is composed essentially of solvent, water and the secondary products of the reaction. This stream goes to a section for recovery of the solvent which constitutes the feed of a distillation column D6 from the head of which one recovers recycled solvent, while from the tail are discharged water (from the reaction and the water from the solution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) and the secondary products.

The heat of condensation recovered at the head of the column D6 for recovery of the solvent may be utilized for servicing any boiling apparatus present in the present process. In this case, therefore the pressure of the column is held at a value suitable for this purpose.

From the bottom of the distillation column D4 one obtains a liquid stream rich in olefin oxide which is sent to a purification section. The latter contains at least one atmospheric distillation column D5 which separates from the head the vapors still present (unreacted olefin and inert gases), from the bottom a liquid stream containing solvent and olefin oxide which are recycled to the distillation column D3, and laterally a liquid stream composed of olefin oxide of commercial purity (>99.95%). The purification column is preferably a packed column.

The vapors extracted from the head of the purification column may also contain a significant quantity of olefin oxide which is recuperated by successive condensations. The remaining vapors are recycled to the reactors of synthesis while the condensed olefin oxide is fed as a reflux to the distillation column D4.

The process for the synthesis of olefin oxides which is the subject of the present invention may be better understood by reference to the block diagram in Figures 1 and 2 which represent examples of forms of realization but are not limiting.



With reference to the Figure, R1 and R2 represent two reactors of the CSTR type arranged in series, R3 represents a reaction unit consisting of at least two reactors operating as PFR, D1, D2 and D3 represent three distillation columns associated with reactors R1-R3 for recovering of the olefin oxide product, D4 represents a distillation column for recovering the recycled unreacted olefin, D5 represents a distillation column for purification of the olefin oxide produced, D6 represents a distillation column for recovering/recycling the solvent of the reaction and the discharge of water and of secondary products of the reaction, E represents the condenser for condensing the olefin oxide derived from the recycled olefin, C represents a compressor to bring the recycled olefin to the operating pressure of the synthesis reactors.

With reference to Figure 1, the olefin, e.g., propylene is fed in parallel to reactors R1-R3 through the line (1). The hydrogen peroxide (2) and the recycled solvent (3), instead, are fed totally to reactor R1. Any solvent losses in the production cycle are replenished through the "makeup" lines (4).

The liquid reaction product which is filtered when leaving the first reactor R1 is fed through line (5) to the first distillation column B1 from whose head the propylene oxide product (6) is recovered in the vapor phase, and from the bottom a liquid stream (6') which still contains hydrogen peroxide, which is fed after heat exchange to reactor R2.

The liquid reaction product which is filtered when departing from the second reactor R2 is fed through line (7) to the second distillation column D2 from whose head the propylene oxide product (8) is recovered in the vapor phase and from the bottom a liquid stream (8') which still contains hydrogen peroxide, and which is fed after heat exchange to the reaction unit R3.

The liquid reaction product exiting from the reaction unit R3 is fed through line (9) to the third distillation column D3 from whose head the propylene oxide product (10) is recovered in the vapor phase and from the bottom a liquid stream (10') containing solvent and free of hydrogen peroxide.

#### Recovery of the propylene oxide

- The streams (6), (8) and (10) together with the discharge from the synthesis reactor entrain unreacted propylene which is recovered in the distillation column D4. From the head of this column D4 one separates the propylene and the inerts, such as propane, through (13), which are introduced into the cycle with the feed (1), and from the tail a stream (14) rich in propylene oxide.

To avoid having the production cycle overfilled with inert substances a part of the stream (13) is purged (15) and generally, after scrubbing with water, is used as fuel. The remaining stream (13') is recycled for synthesis.

The tail (14) of the column D4 is instead sent to the section for purification of propylene oxide which is composed in this case of a single packed distillation column D5. From the head of this column D5 one recovers a stream in the vapor phase (16) still containing unreacted propylene which is combined with the stream (13'), fed to compressor C and recycled via (17) to reactors R1 and R2. The olefin oxide which may still be present in the stream (16) is condensed at E and recycled as a reflux to the head of the column D4.

From the foot of the column D5 one removes a liquid stream (18) which is returned to column D3. The propylene oxide of commercial purity is extracted from the column D5 as a side takeoff (18).

#### Recovery of solvent

The stream (10') exiting from the bottom of column D3 which consists essentially of solvent, water and secondary products of the reaction such as glycols and glycol ethers is fed to the solvent recovery section which is composed in this specific case of a single distillation column D6. From the bottom of the column D6 the water is discharged together with the secondary reaction products (20). From the head one recovers the recycled solvent through (3) to reactor R1.

The diagram in Figure 2 is essentially similar to that in figure 1. The only significant difference is that the compressor C is positioned upstream from the column D4. This configuration permits the column D4 to be run at a pressure such as to obtain the partial condensation of the head stream with cooling water and avoids the use of a cooling unit afterward. In fact the condenser E is also eliminated by recycling the "vent" of column D5 directly to compression.

The operating example reported in the following has a purely illustrative and not limiting function.

### **Example**

One operates according to the diagram in Figure 1 to produce propylene oxide from

- a stream coming from a steam cracking installation composed of 96% propylene and 4% propane,
- hydrogen peroxide 35 wt.%,
- methanol.

The catalyst is titanium silicalite of the type described in US patent 4 937 216, which is present in reactors R1 and R2 in the concentrations respectively of 7 and 3 wt.% calculated relative to the slurry.

The neutralizing agent is sodium acetate which is present in the hydrogen peroxide in a concentration of 20 ppm.

The reactors of the reaction units R3 are adiabatic. The catalyst bed with titanium silicalite in pellets with 25% active phase is charged in an excess volume in order to guarantee the total utilization of the hydrogen peroxide.

In the table below the material balances and the compositions of the single flow are reported.



Number of flow Physical state													
Components	Flow rate												
1 propylene													
2 propane													
3 propylene oxide													
4 methanol													
5 water													
6 hydrogen peroxide													
7 1-methoxy-2-propanol													
8 2-methoxy-1-propanol													
9 1,2-propylene glycol													
Temperature °C													
Pressure kg/cm <sup>2</sup>													
Flow rate kg/h													
		9 LIQUID	10 VAPOR	10 VAPOR	11 VAPOR	11 VAPOR	12 MIXED	12 MIXED	13 VAPOR	13 VAPOR	13 VAPOR	14 LIQUID	
		Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
		3035	2.330	3036	38.86	24788	53.36	1344	88.56	26127	93.35	543	3.701
		22.5	0.172	22.5	2875	1772	3.816	58.2	3.831	1830	6.340	59.7	.2341
		2161	1.659	3817	48.86	14322	30.83	24.0	1.579	30.0	1072	18819	73.83
		98792	75.83	936	11.99	5569	11.99	84.5	5.563	.06	.0003	5654	22.18
		26630	19.67	.97	0.124	5.35	0.115	7.12	4687	.02	.02	12.5	.3490
		268	2058					.02	.0012			.02	
		262	2013										
		109	6839										
		62.0		42.6		36.8		47.2		-40.3		27.4	
		5.0		1.7		1.7		5.0		1.4		1.6	
		130282		7812.		48459		1518.		27888.		27463.	

Number of flow Physical state													
Components	Flow rate												
1 propylene													
2 propane													
3 propylene oxide													
4 methanol													
5 water													
6 hydrogen peroxide													
7 1-methoxy-2-propanol													
8 2-methoxy-1-propanol													
9 1,2-propylene glycol													
Temperature °C													
Pressure kg/cm <sup>2</sup>													
Flow rate kg/h													
		15 VAPOR	16 VAPOR	16 VAPOR	17 LIQUID	17 LIQUID	18 LIQUID	19 LIQUID	20 LIQUID	20 LIQUID	20 LIQUID	21 LIQUID	
		Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%	Kg/h	%
		439	91.35	337	17.05	5.62	0.451	5.62	0.451	5.62	0.451	5.62	0.451
		34.3	6.540	59.4	1.079	31	.0025	31	.0025	31	.0025	31	.0025
		.56	.1072	4502	81.87	1856	24.68	12460	99.95	100	.5340	100	.5340
		.0003		06	.0011	5653	75.16	.62	.0050	17990	96.06	17990	96.06
				03	.0005	12.4	1643	.11	.0009	17990	96.06	17990	96.06
						.02	.0002			265	1.418	265	1.418
										262	1.400	262	1.400
										109	.5836	109	.5836
		-40.3		30.4		62.0		40.0		146.8		146.8	
		1.3		1.1		1.5		1.3		4.5		4.5	
		525		3500		7572.		12467.		18777.		18777.	

## Claims

1. Continuous process for synthesis of olefinic oxides by direct oxidation of an olefin with hydrogen peroxide in the presence of a solvent, a catalytic system composed of a zeolite containing titanium and a neutralizing agent, said process being characterized by the fact that it includes the following operational stages
  - a) feeding to a first reactor R1 a portion of the olefin of the total charge together with an aqueous solution of  $H_2O_2$ , the recycled solvent and the neutralizing agent,
  - b) feeding the filtered liquid product from the first reactor R1 to a first distillation column D1 to obtain a head product composed essentially of the olefin oxide and a tail/foot product composed essentially of solvent and hydrogen peroxide,
  - c) feeding the tail product from the first distillation column D1 together with a second portion of the olefin of the total charge, if necessary with reintroduction of hydrogen peroxide, to a second reactor R2,
  - d) feeding the filtered liquid product of the second reactor R2 to a second distillation column D2 to obtain a head product consisting essentially of olefin oxide and a tail product composed essentially of solvent and hydrogen peroxide,
  - e) feeding the tail product of this second distillation column D2 together with a third portion of the olefin of the fresh charge to a third reactor R3 for elimination of the hydrogen peroxide,
  - f) feeding the liquid product from the reaction unit R3 to a third distillation column D3 to obtain a head product composed essentially of olefin oxide and a tail product composed essentially of solvent and water,
  - g) feeding the head products from the distillation columns D1, D2 and D3 together with the discharge from the reactors into a distillation column D4 to obtain a

head product composed essentially of the unreacted olefin, which is recycled to the reactors R1 and R2 and a tail product composed essentially of olefin oxide;

h) feeding the tail product from the distillation column D4 to a purification section for recovering the residual unreacted olefin still present, which is recycled to the reactors R1 and R2, a liquid phase composed essentially of solvent, which is recycled to the third distillation column D3 and olefin oxide of commercial purity,

i) feeding the tail products from the third distillation column to a solvent recovery section in order to obtain a head product composed essentially of the solvent which is recycled to the reactor R1 and a bottom product composed essentially of water and of secondary reaction products which are dumped.

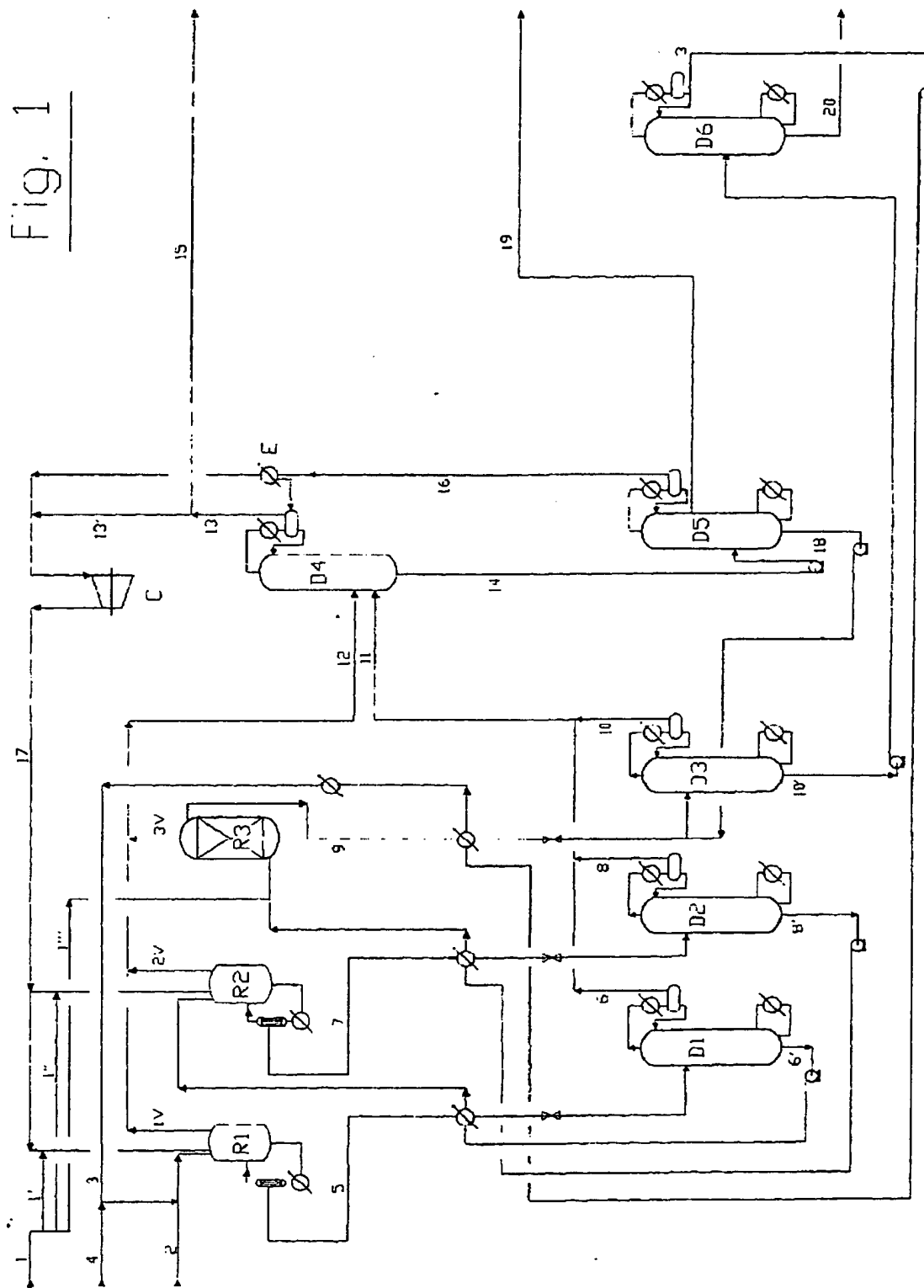
2. Process according to claim 1 in which the olefin is propylene with a purity greater than 70%.
3. Process according to claims 1 or 2 in which hydrogen peroxide is used as an aqueous solution with a minimal titer of 1 wt.%.
4. Process as in any of the foregoing claims in which the solvent used as the reaction means is chosen from the liquids compatible with hydrogen peroxide and is capable of solubilizing the olefin and the olefinic oxide products.
5. Process as in any of the foregoing claims in which the catalyst is charged directly in reactors R1 and R2 in a quantity between 2 and 10 wt.% relative to the total reactive liquid mixture plus catalyst (slurry).
6. Process as in any of the foregoing claims in which the neutralizing agent or co-catalyst is chosen from the organic and/or inorganic salts of the alkaline or alkaline earth metals.



7. Process as in any of the foregoing claims in which the oxidation reaction takes place at a temperature between -10 and 100°C, at a relative pressure between 1 and 25 bar with a flow rate of the reagents such as to give a molar ratio of olefin/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between 1 and 20.
8. Process as in any of the foregoing claims in which the reactors R1 and R2 are of the CSTR (continuous stirred tank reactor) type, or of the PFR type (plug flow reactor), are isothermal and operated under essentially identical operating conditions.
9. Process as in any of claims 1-7 in which the reaction unit R3 is composed of three isothermal or adiabatic tubular reactors arranged in series and operating essentially under the same conditions as R1 and R2.
10. Process as in any of the foregoing claims in which the overall reaction of oxidation of the olefin is conducted in such a way as to have in the stream at the exit from the unit R3 a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration lower than 100 ppm with a selectivity of the same with respect to olefinic oxide greater than 95%.
11. Process as in any of the foregoing claims in which the distillation columns D1, D2 and D3 are operated essentially under the same operating conditions and discharged from the head flowing in a vapor phase composed essentially of unreacted olefin, olefinic oxide, inert substances and solvent vapors.
12. Process as in any of the foregoing claims in which the purification section consists of at least one distillation column which separates from the head the residual vapors still present (unreacted olefin and inert gases), from the bottom a stream of liquid containing solvent and olefin oxide, which is recycled to the distillation column D3 and at the side a liquid stream composed of olefin oxide of commercial purity (>99.95%).

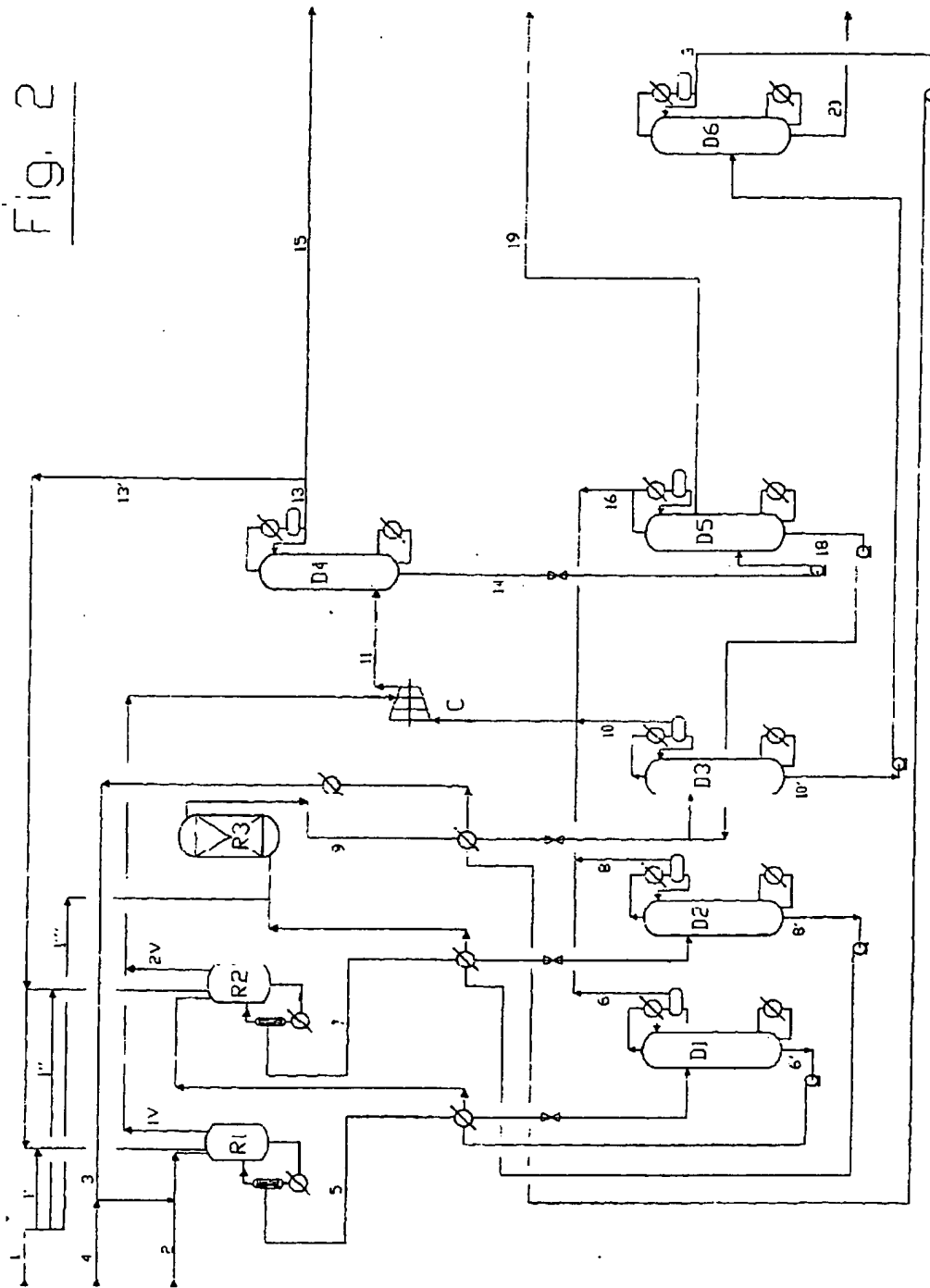
13. Process as in claim 12 in which the distillation column of the purification section is a packed column.
14. Process as in any of the foregoing claims in which the section of recuperation of the solvent is composed of at least one distillation column, from the head of which the solvent is recovered which is recycled, while from the tail the water and secondary products of the reaction are discharged.
15. Process as in any of the foregoing claims in which the heat of condensation recovered at the head of the solvent recuperation column is utilized in any boiling apparatus.

Two pages of figures appended.



*Handwritten signature*

Fig. 2



*Handwritten signature or initials.*

DR ING. A. GIAMBROCCO  
 DR M. BELLENZONI  
 DR ING. L. FRIGNOLI  
 DR F. GIAMBROCCO  
 DR L. MAGNOLI  
 DR L. GARRASINI  
 DR A. MIOTTI  
 DR G. BOSI  
 DR ING. E. RIPAMONTI  
 DR ING. G. SEPOSTI  
 DR E. BIANCHI  
 DR V. MANCINI  
 DR N. PASTRELLO  
 DR A. SERENI  
 MRS S. BERSANI  
 DR S. MARZOCCHI  
 DR ING. M. PESCE  
 DR ING. A. VANOSI  
 DR ING. A. SALERNO  
 DR ING. E. GATTI

CONSULTANTS  
 AVV E. PARINI  
 AVV A. MUGNOZ  
 AVV M. ANDREOLINI  
 AVV A. PARINI  
 DR R. SGARBI  
 DR ING. G. LUKSCH  
 DR ING. C. KRATZER  
 MRS M. ZINI

E-MAIL: info@giambrocco.com  
 URL: giambrocco.com

PATENTS, TRADEMARKS, DESIGNS, LITIGATIONS SINCE 1921  
**GIAMBROCCO & C. S.P.A.**  
 ITALIAN AND EUROPEAN PATENT-TRADEMARK ATTORNEYS  
 VIA R. PILD 19/B 20123 MILANO TEL 0229404751 - FAX 0229404531

**THE DOW CHEMICAL COMPANY**  
 Intellectual Property Section  
 1790 Building Washington Street  
 MIDLAND, Michigan 48674  
 USA  
 Attn. to: Crystal S. Rohde

BEST AVAILABLE COPY

Dow Ref.: 94011610 - Mobley  
 Our Ref.: NG/sc

Milan, October 6, 2005

RE: IT Patent 1 290 847

Dear sirs,

As requested in your e-mail of September 29, 2005 we obtained for you the copy of the above Italian patent.

The related invoice will be mailed with confirmation copy.

Yours sincerely,

GIAMBROCCO & C. S.P.A.

Encl.: as above

Continue 001



**MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LO SVILUPPO PRODUTTIVO E LA COMPETITIVITA'**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

**BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE**

**N. 290847**

Il presente brevetto viene concesso per l'invenzione oggetto della domanda sotto specificata:

num. domanda	anno	U.P.I.C.A.	data pres. domanda	classifica
002604	96	MILANO	12 12 1996	C07C

**TITOLARE** ENICHEM SPA  
A MILANO  
ENIRICERCHE S.P.A.  
A SAN DONATO MILANESE (MILANO)

**RAPPR. TE** GENNARI MARCO

**INDIRIZZO** ENIRICERCHE SPA BRELIO  
VIA MARITANO 26  
20097 SAN DONATO MILANESE (MILANO)

**TITOLO** PROCEDIMENTO IN CONTINUO PER LA PREPARAZIONE  
DI OSSIDI OLEFINICI

**INVENTORE** LOMBARDINI SERGIO  
ARCA VITTORIO  
FURLAN PIERO  
CLERICI MARIO GABRIELE

Roma, 14 DICEMBRE 1998

IL FUNZIONARIO REGGENTE

Continue 001

*F. M. M. M.*

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (1)

1) denominazione ENICHEM SPA  
residenza MILANO codice 09702540155  
2) denominazione ENIRICERCHE SPA  
residenza SAN DONATO MILANESE codice 07562850162 SP

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome GENNARI MARCO ED ALTRI cod. fiscale 07562850155  
denominazione studio di appartenenza ENIRICERCHE SPA - BREVETTI E LICENZE  
via MARITANO n. 26 città S. DONATO MILANESE cap 20097 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO VEDI SOPRA

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci) C07D gruppo/sotto-gruppo \_\_\_\_\_

PROCEDIMENTO IN CONTINUO PER LA PREPARAZIONE DI OSSIDI OLEFINICI

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_ N° PROT. OLIO \_\_\_\_\_

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) LOMBARDINI SERGIO 3) FURLAN PIERO  
2) ARCA VITTORIO 4) CLERICI MARIO GABRIELE

F. PRIORITÀ

razione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

delegato S/R

1) NESSUNA  
2) \_\_\_\_\_

SCIoglimento RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione \_\_\_\_\_

H. ANNUNZIAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc.	N. es.	PROV.	n. pag.	DESCRIZIONE
Doc. 1)	1	PROV.	26	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2)	1	PROV.	av. 02	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3)	2	RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 4)	1	RIS		designazione inventore
Doc. 5)	0	RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6)	0	RIS		autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7)	0			nominativi compilati del richiedente

8) attributi di versamento, totale lire 565.000. = (CINQUECENTO SESSANTA CINQUEMILA) obbligatoria

9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire \_\_\_\_\_ obbligatoria

COMPILATO IL 03/12/1996 FIRMA DEL (1) RICHIEDENTE (1) IL MANDATARIO DOTT. MARCO GENNARI

CONTINUA SÌ/NO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SÌ/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15

VERBALI DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI96A 002604 Reg. \_\_\_\_\_

L'anno in rinnovamento NOVANTASEI il giorno DODICI del mese di DICEMBRE

il (i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato in me sottoscritto la presente domanda, corredata di \_\_\_\_\_

I. ANNUNZIAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE \_\_\_\_\_

IL DEPOSITANTE

UFFICIO CENTRALE BREVETTI

PROSPETTO A

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

ML96A002604

REG. A

DATA DI EPOSITO

12/12/96

NUMERO REVETTO

DATA DI ILASCIAMENTO

11/11/11

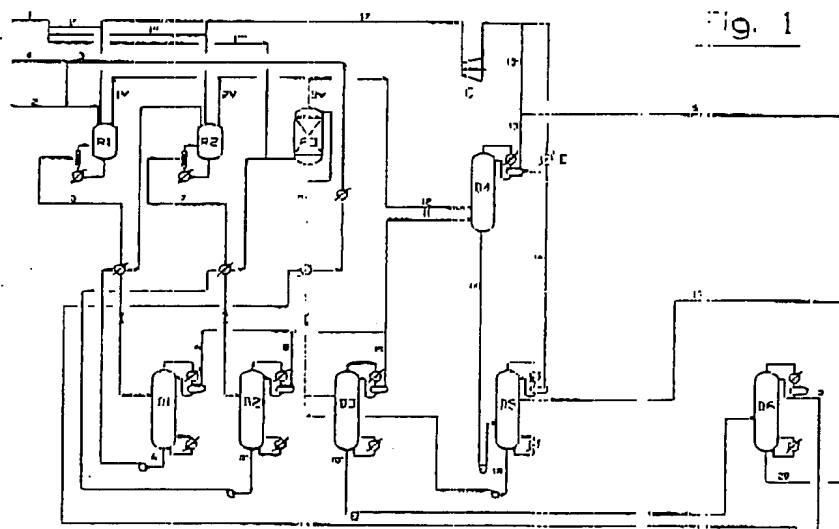
D. TITOLI

Procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici

L. RIASSUNTO

Procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici per ossidazione diretta di un'olefina con acqua ossigenata, in presenza di un mezzo solvente, di un sistema catalitico costituito da titanio-silicalite e da un agente neutralizzante, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere l'impiego di tre unità di reazione disposte in serie, il prodotto di reazione scaricato dalle prime due unità di reazione viene distillato, per il recupero dell'ossido prodotto, prima di essere rialimentato in reazione.

M. DISEGNO





00/10 2000 14:00 FAX 00390220404002 ING. GIAMBROCCO & C. SRL

ENICHEM S.p.A. e ENIRICERCHE S.p.A.

MI 16 A 2604

\*\*\*\*\*

La presente invenzione si riferisce ad un procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici.

12 DIC. 1996

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un procedimento in continuo per la preparazione di ossido di propilene per ossidazione diretta del propilene con acqua ossigenata.

E' nota in letteratura la sintesi di ossidi olefinici per ossidazione di una olefina con ossigeno proveniente dalla decomposizione di acqua ossigenata. Ad esempio, nel brevetto USA 5.468.835 si descrive un processo per l'eossidazione di un'olefina con acqua ossigenata in cui una miscela gassosa costituita essenzialmente dall'olefina e da ossigeno derivato dalla decomposizione dell' $H_2O_2$ , dopo separazione dalla miscela liquida di reazione, è trattata con un liquido assorbente per recuperare l'olefina mentre l'ossigeno rimanente è miscelato ad un gas inerte per evitare la formazione di composizioni gassose infiammabili.

E' nota anche, in letteratura, la sintesi di ossidi olefinici per ossidazione diretta dell'olefina con acqua ossigenata. Nel brevetto USA 4.707.216, ad esempio, si descrive l'ossidazione di olefine e di composti

olefinici con  $H_2O_2$  realizzata in presenza di un catalizzatore scelto fra le zeolit sintetiche contenenti atomi di titanio. Più in particolare, le zeoliti sintetiche sono trattate con sostanze alcaline prima e/o durante il loro uso in reazione


Il processo del brevetto USA 4.937.216 permette di ottenere un grado di conversione dei reagenti ed una selettività a ossido olefinico elevati. Tuttavia, questo processo è stato descritto essenzialmente su scala di laboratorio, con realizzazioni pratiche in discontinuo.

La Richiedente ha ora sviluppato il processo del brevetto USA 4.937.216 fornendo una soluzione che permette di conservare l'elevata conversione e selettività, garantite dal catalizzatore titanio-silicalite, ed in più di poter operare in continuo utilizzando come carica olefinica totale l'olefina fresca proveniente dai limiti di batteria e l'olefina di riciclo non reagita.

Costituisce, pertanto, oggetto della presente invenzione un procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici per ossidazione diretta di un'olefina con acqua ossigenata, in presenza di un mezzo solvente, di un sistema catalitico costituito da una zeolite contenente titanio, ed

eventualmente un secondo eteroatomo, e da un agente neutralizzante, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi operativi:

- a) alimentare ad un primo reattore R1 una porzione dell'olefina di carica totale unitamente ad una soluzione acquosa di  $H_2O_2$ , al solvente di riciclo e all'agente neutralizzante;
- b) alimentare il prodotto liquido filtrato del primo reattore R1 ad una prima colonna di distillazione D1 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente e acqua ossigenata;
- c) alimentare il prodotto di coda della prima colonna di distillazione D1, unitamente ad una seconda porzione dell'olefina di carica totale, ed un eventuale reintegro di acqua ossigenata, ad un secondo reattore R2;
- d) alimentare il prodotto liquido filtrato del secondo reattore R2 ad una seconda colonna di distillazione D2 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente ed acqua ossigenata;

- 
- e) alimentare il prodotto di coda della seconda colonna di distillazione D2, unitamente ad una terza porzione dell'olefina di carica fresca, ad una terza unità di reazione R3 per l'esaurimento dell'acqua ossigenata;
- f) alimentare il prodotto liquido dell'unità di reazione R3 ad una terza colonna di distillazione D3 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente e da acqua;
- g) alimentare i prodotti di testa delle colonne di distillazione D1, D2 e D3, unitamente agli sfiati dei reattori, ad una colonna di distillazione D4 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente dall'olefina non reagita, riciclata ai reattori R1 e R2, ed un prodotto di coda costituito essenzialmente dall'ossido olefinico;
- h) alimentare il prodotto di coda della colonna di distillazione D4 ad una sezione di purificazione per recuperare l'olefina residua non reagita ancora presente, riciclata ai reattori R1 e R2, una fase liquida costituita essenzialmente da solvente, riciclata alla terza colonna di distillazione D3, e l'ossido olefinico a purezza

commerciale;

- i) alimentare il prodotto di coda della terza colonna di distillazione D3 ad una sezione di recupero solvente per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente dal solvente, riciclato al reattore R1, ed un prodotto di fondo costituito essenzialmente da acqua e dai sottoprodotti di reazione che sono scaricati.

Secondo il procedimento oggetto della presente invenzione l'olefina preferita è il propilene con una purezza superiore al 70%. Preferibilmente, il propilene è disponibile come corrente da steam cracking ad una purezza minima del 96%. Il restante 4% essendo costituito da propano e impurezze tipiche di C<sub>3</sub>.

L'acqua ossigenata, mezzo ossidante dell'olefina, è utilizzata come soluzione acquosa con titolo minimo dell'1% in peso, preferibilmente con titolo maggiore o uguale al 35% in peso.

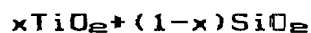
Il solvente usato come mezzo di reazione è scelto fra i liquidi compatibili con l'acqua ossigenata e in grado di solubilizzare l'olefina, in particolare il propilene, e l'ossido olefinico prodotto. Solventi preferiti sono i liquidi polari quali gli alcoli, i chetoni, gli eteri, i glicoli, ecc. con un numero d'atomi di carbonio uguale o inferiore a 6, descritti,

ad esempio, nel brevetto italiano 1.190.606. In particolare, solventi adatti per questo scopo sono gli alcoli alchilici C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> come metanolo, n-propanolo o i-propanolo e preferibilmente il metanolo.

Il catalizzatore d'ossidazione zeolitico è scelto preferibilmente fra le titanio-silicaliti. Ad esempio si possono usare le titanio-silicaliti a struttura MFI, descritte nel brevetto USA 4.410.501, o le stesse titanio-silicaliti modificate con metalli trivalenti come, ad esempio, alluminio, ferro, boro o gallio. Quest'ultime son descritte nei brevetti europei EP 226.257B1, 226.258B1 e 266.825B1.

Si possono usare anche le titanio-silicaliti a struttura MEL o intermedia MFI/MEL descritte nel brevetto belga 1.001.038. Altre titanio-silicaliti possono essere scelte fra le zeoliti-beta contenenti titanio ed aventi struttura BEA, descritte nel brevetto USA 5.453.511, le zeoliti-beta contenenti titanio ed alluminio ed aventi struttura BEA, descritte nel brevetto spagnolo 2.037.596, le ZSM-11 contenenti titanio ed eventualmente alluminio ed aventi struttura MTW, descritte in "Zeolites" 15, (1995) pagina 236, le ZSM-48 contenenti titanio ed eventualmente alluminio, descritte in "Journal of Chemical Communications", 1992, pagina 745, ecc.

Catalizzatore preferito secondo la presente invenzione è, tuttavia, la titanio-silicalite di formula:



dove  $x$  rappresenta un numero compreso fra 0,0001 e 0,04 e descritti, ad esempio, nei brevetti USA 4.410.501, 4.824.976, 4.666.692, 4.656.016, 4.859.785, 4.937.216. Il catalizzatore è caricato direttamente nei reattori R1 e R2 in quantità comprese fra il 2 e il 10% in peso, rispetto al totale miscela liquida reattiva + catalizzatore (slurry).

L'agente neutralizzante, o co-catalizzatore, è scelto fra i sali organici e/o inorganici di metalli alcalini o alcalino terrosi. In particolare, sono preferiti i carbossilati, come, ad esempio, formiato o acetato di sodio o potassio, i carbonati, i bicarbonati e i fosfati di sodio o potassio, ecc. Al contrario del catalizzatore, l'agente neutralizzante o co-catalizzatore è alimentato in continuo ed è presente con una concentrazione tale da neutralizzare l'acidità dello slurry.

Più in particolare, nel caso di catalizzatori costituiti da titanio-silicaliti modificate, la concentrazione di co-catalizzatore è tale da neutralizzare l'acidità associata al metallo

trivalente. Nel caso, invece, di titanio-silicaliti non modificate la concentrazione di co-catalizzatore è compresa fra 1 e 5.000 ppm (in peso) rispetto allo slurry, preferibilmente fra 5 e 1.000 ppm e più preferibilmente ancora tra 10 e 60 ppm.

La reazione di ossidazione avviene a temperatura compresa fra -10 e 100°C, preferibilmente fra 40 e 100°C o fra 40 e 60°C, e a pressione relativa compresa fra 1 e 25 bar con una portata dei reagenti tale da dare rapporti molari olefina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compresi fra 1 e 20, preferibilmente tra 1 e 6.

L'olefina di carica è alimentata a lo stadio di reazione in tre porzioni separate. Preferibilmente, ai due reattori R1 e R2 si alimenta sia l'olefina fresca proveniente dai limiti di batteria che quella di riciclo non reagita mentre all'unità R3 si alimenta solo olefina fresca.

Secondo una forma di realizzazione alternativa del procedimento oggetto della presente invenzione, anche l'alimentazione dell'acqua ossigenata può essere divisa in due frazioni. La prima, corrispondente a circa il 70-80% del totale, è alimentata al reattore R1, la restante al reattore R2.

I reattori R1 e R2 sono del tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) o PFR (Plug Flow Reactor), sono



isotermini ed operano con condizioni operative sostanzialmente identiche. L'unità di reazione R3, invece, è costituita da tre reattori PFR, isotermini tubolari o adiabatici, disposti in serie ed operanti sostanzialmente alle stesse condizioni di R1 e R2. Il funzionamento di questi tre reattori prevede che due di essi siano in servizio mentre il terzo è fuori servizio, in rigenerazione del letto catalitico.

Secondo il procedimento oggetto della presente invenzione, i prodotti di reazione dei reattori R1 e R2, filtrati, vengono prelevati in continuo per essere inviati alle colonne di distillazione D1 e D2. Piccole porzioni degli slurries dei reattori R1 e R2 vengono, inoltre, prelevate in continuo per la rigenerazione del catalizzatore. Questa avviene con lavaggio mediante solvente fresco a temperatura compresa tra 80 e 160°C e pressione tale da mantenere il solvente allo stato liquido.

Ad avvenuto lavaggio, il catalizzatore, veicolato dal solvente viene reimmesso nei rispettivi reattori.

La reazione globale di ossidazione dell'olefina viene condotta in modo tale da avere nella corrente in uscita dall'unità R3 una concentrazione di  $H_2O_2$  inferiore alle 100 ppm, con selettività della stessa ad ossido olefinico superiore al 95%.

Le colonne di distillazione D1, D2 e D3 operano sostanzialmente con le stesse condizioni operative e scaricano di testa correnti in fase vapore costituite essenzialmente da olefina non reagita, ossido olefinico, inerti, ad esempio idrocarburi alifatici come propano, e vapori di solvente. Di coda, le colonne D1, D2 e D3 scaricano correnti in fase liquida a composizione differenziata.

I vapori di testa delle colonne D1-D3 sono alimentati ad una colonna di distillazione D4 atmosferica per recuperare, di testa, l'olefina non reagita. Quest'ultima viene riciclata alla sintesi dell'ossido olefinico dopo uno spurgo per una parziale eliminazione degli inerti. Alla colonna D4 sono alimentati anche i vapori provenienti dagli sfiati dei reattori R1-R3.

Mentre le correnti di coda delle colonne di distillazione D1 e D2 contengono ancora sensibili quantità di acqua ossigenata e, pertanto, sono riciclate alla sintesi dell'ossido olefinico, la corrente di coda della colonna D3 è sostanzialmente priva di  $H_2O_2$  ed è costituita essenzialmente da solvente, acqua e sottoprodotti di reazione. Questa corrente va alla sezione di recupero del solvente costituita da almeno una colonna di distillazione D6

dalla testa della quale si recupera il solvente, riciclato, mentre di coda si scaricano l'acqua (dalla reazione e l'acqua della soluzione di  $H_2O_2$ ) e i sottoprodotti.

Il calore di condensazione recuperato alla testa della colonna di recupero del solvente D6, può essere utilizzato per servire tutte le utenze di ribollimento presenti nel presente procedimento. In questo caso, pertanto, la pressione della colonna viene mantenuta ad un valore idoneo a questo scopo.

Dal fondo della colonna di distillazione D4 si estrae una corrente liquida ricca in ossido olefinico che viene inviata ad una sezione di purificazione. Quest'ultima comprende almeno una colonna di distillazione D5 atmosferica che separa dalla testa vapori residui ancora presenti (olefina non reagita e gas inerti), di fondo una corrente liquida contenente solvente e ossido olefinico, riciclata alla colonna di distillazione D3, e, lateralmente, una corrente liquida costituita da ossido olefinico a purezza commerciale (>99,95%). La colonna di purificazione è, preferibilmente, una colonna a riempimento.

I vapori estratti dalla testa della colonna di purificazione possono contenere ancora quantità significative di ossido olefinico che vengono

recuperate per successiva condensazione. I vapori restanti sono riciclati ai reattori di sintesi mentre l'ossido olefinico condensato è alimentato come riflusso nella colonna di distillazione D4.

Il procedimento per la preparazione di ossidi olefinici oggetto della presente invenzione potrà essere meglio compreso facendo riferimento agli schemi a blocchi delle figure 1 e 2 alligate che ne rappresentano forme di realizzazione esemplificative, ma non limitative.

Con riferimento alle figure, R1 e R2 rappresentano due reattori tipo CSTR disposti in serie, R3 rappresenta un'unità di reazione comprendente almeno due reattori PFR operativi, D1, D2 e D3 rappresentano tre colonne di distillazione associate ai reattori R1-R3 per il recupero dell'ossido olefinico prodotto, D4 rappresenta una colonna di distillazione per il recupero ed il riciclo dell'olefina non reagita, D5 rappresenta una colonna di distillazione per la purificazione dell'ossido olefinico prodotto, D6 rappresenta una colonna di distillazione per il recupero/riciclo del solvente di reazione e lo scarico dell'acqua e dei sottoprodotti di reazione, E rappresenta un condensatore per condensare l'ossido olefinico trascinato dall'olefina di riciclo, C

rappresenta un compressore per portare l'olefina di riciclo alla pressione di esercizio dei reattori di sintesi.

Con riferimento alla figura 1, l'olefina, ad esempio propilene, viene alimentata in parallelo ai reattori R1-R3 con la linea (1). L'acqua ossigenata (2) ed il solvente di riciclo (3), invece, sono alimentati totalmente al reattore R1. Eventuali perdite di solvente nel ciclo produttivo sono rimpiazzate attraverso la linea di "make up" (4).

Il prodotto di reazione liquido, filtrato uscente dal primo reattore R1 è alimentato, con la linea (5), alla prima colonna di distillazione D1 dalla cui testa si recupera l'ossido di propilene prodotto (6), in fase vapore, e dal fondo una corrente liquida (6'), contenente ancora acqua ossigenata, alimentata, dopo scambio di calore, al reattore R2.

Il prodotto di reazione liquido filtrato uscente dal secondo reattore R2 è alimentato, con la linea (7), alla seconda colonna di distillazione D2 dalla cui testa si recupera l'ossido di propilene prodotto (8), in fase vapore, e dal fondo una corrente liquida (8'), contenente ancora acqua ossigenata, alimentata, dopo scambio di calore, all'unità di reazione R3.

Il prodotto di reazione liquido uscente dall'unità

di reazione R3 è alimentato, con la linea (9), alla terza colonna di distillazione D3 dalla cui testa si recupera l'ossido di propilene prodotto (10), in fase vapore, e dal fondo una corrente liquida (10'), contenente il solvente e priva di acqua ossigenata.

#### Recupero dell'ossido di propilene.

- Le correnti (6), (8) e (10), insieme agli sfiati dei reattori di sintesi, trascinano propilene non reagito che viene recuperato nella colonna di distillazione D4. Di testa della colonna D4 si separa, tramite (13) il propilene e gli inerti, come propano, inseriti nel ciclo con l'alimentazione (1), e di coda una corrente (14) ricca in ossido di propilene.

Per evitare che il ciclo produttivo venga gonfiato da troppi inerti, una parte della corrente (13) viene spurgata (15) e, generalmente, dopo lavaggio con acqua, destinata a fuel. La corrente restante (13') viene riciclata alla sintesi.

La coda (14) della colonna D4 va invece alla sezione di purificazione dell'ossido di propilene costituita, in questo caso particolare, da un'unica colonna di distillazione D5 a riempimento. Di testa della colonna D5 si recupera una corrente in fase vapore (16) contenente

ancora propilene non reagito che, unita alla corrente (13'), alimenta il compressore C ed è riciclata, mediante (17), ai reattori R1 e R2.

L'eventuale ossido olefinico ancora presente nella corrente (14) viene condensato in f e riciclato come riflusso in testa alla colonna 14.

Di coda alla colonna D5 si estrae una corrente liquida (18) che è rimessa nella colonna D3. L'ossido di propilene a purezza commerciale è estratto dalla colonna D5 come taglio laterale (18).

#### Recupero del solvente.

La corrente (10') uscente dal fondo della colonna D3, costituita essenzialmente da solvente, acqua e sottoprodotti di reazione quali glicoli e glicoli eteri, viene alimentata alla sezione di recupero solvente costituita, in questo caso particolare, da un'unica colonna di distillazione D6. Dal fondo della colonna D6 si scarica l'acqua ed i sottoprodotti di reazione (20). Di testa si recupera il solvente riciclato con (9) al reattore R1.

Lo schema di figura 2 è sostanzialmente analogo a quello di figura 1. Unica differenza significativa è che il compressore C è posizionato a monte della

colonna D4. Questa configurazione permette di esercitare la colonna D4 ad una pressione tale da ottenere la condensazione parziale della corrente di testa con acqua refrigerante e di eliminare, quindi, le utenze frigorifere. Infatti anche il condensatore E viene eliminato, riciclando direttamente la compressione il "vent" della colonna D5.

L'esempio operativo riportato di seguito ha funzioni semplicemente illustrative e non limitative.

#### ESEMPIO

Si opera secondo lo schema di figura 1 per produrre ossido di propilene a partire da

- una corrente proveniente da un impianto di steam cracking costituita da 96% propilene e 4% propano;
- acqua ossigenata al 35% in peso;
- metanolo.

Il catalizzatore è titanio silicato, del tipo descritto nel brevetto USA 4.937.216, presente nei reattori R1 e R2 in concentrazione rispettivamente del 7 e 3% in peso calcolate rispetto allo slurry.

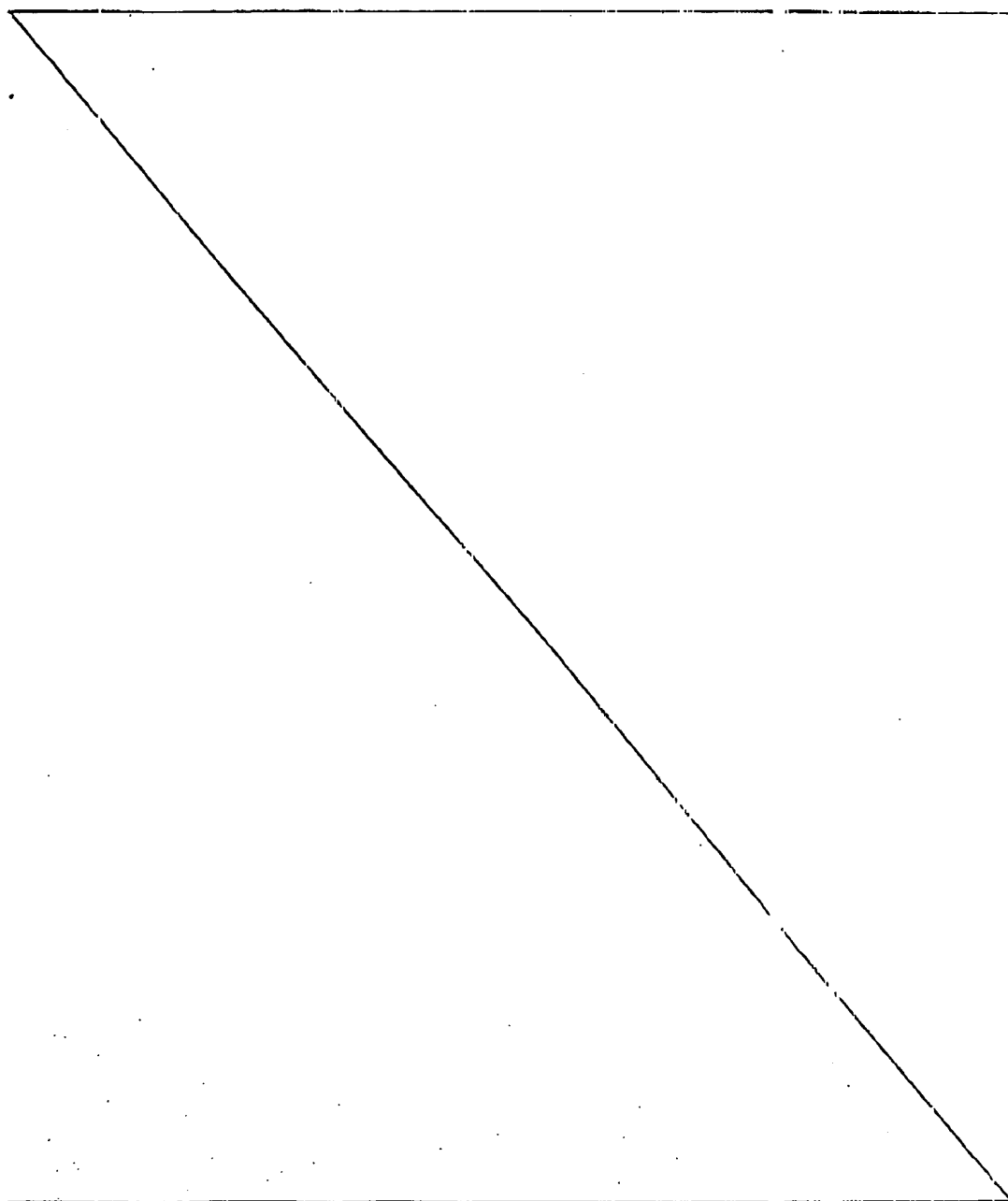
L'agente neutralizzante è acetato di sodio presente nell'acqua ossigenata in concentrazione di 20 ppm.

I reattori dell'unità di reazione R3 sono



adiabatici. Il letto di catalizzatore, con titanio silicalite in pellets con fase attiva al 85%, viene caricato in eccesso di volume per garantire l'esaurimento dell'acqua ossigenata.

Nelle tabelle allegate si riportano i bilanci di materiale e la composizione delle singole correnti.





(B-65/96-01)

NUMERO DELLA CORRENTE  
STATO FISICO

COMPONENTI, PORTATA  
1 PROPYLENE  
2 PROPANO  
3 OSSIDO PROPYLENE  
4 METANOLO  
5 ACQUA  
6 ACQUA OSSIGENATA  
7 1METOSSIPROPAPOLO  
8 2METOSSIPROPAPOLO  
9 12PROPYLENGLICOLE

	9	10	10'	11	12	13	13'	14
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	VAPOR	VAPOR	LIQUID
	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %
1 PROPYLENE	3035 2.330	3036 38.86		24780 53.36	1344 88.56	26127 93.35	25637 93.35	843 3.701
2 PROPANO	22.5 .0172	22.5 .2875		1772 3.816	58.2 3.831	1830 6.540	1796 6.540	59.7 .2341
3 OSSIDO PROPYLENE	2161 1.659	3817 48.86	200 .1539	14322 30.83	24.0 1.579	30.0 .1072	29.4 .1072	18819 73.83
4 METANOLO	98792 75.83	936 11.99	103607 79.63	5569 11.99	84.5 5.563	.08 .0003	.08 .0003	5554 22.18
5 ACQUA	25630 19.67	.97 .0124	25642 19.73	5.35 .0116	7.13 .4597	.02	.02	12.5 .0490
6 ACQUA OSSIGENATA					.0004			
7 1METOSSIPROPAPOLO	266 .2058		266 .2053		.02 .0012			.02
8 2METOSSIPROPAPOLO	262 .2013		262 .2018		.0004			
9 12PROPYLENGLICOLE	109 .0839		109 .0841					
TEMPERATURA, C	62.0	42.5	87.9	38.8	47.2	-40.3	-40.3	27.4
PRESSIONE, Kg/cm2	5.0	1.7	2.0	1.7	5.0	1.4	1.3	1.6
PORTATA, kg/h	130283.	7813.	129900.	46453.	1518.	27980.	27463.	25485.

NUMERO DELLA CORRENTE  
STATO FISICO

COMPONENTI, PORTATA  
1 PROPYLENE  
2 PROPANO  
3 OSSIDO PROPYLENE  
4 METANOLO  
5 ACQUA  
6 ACQUA OSSIGENATA  
7 1METOSSIPROPAPOLO  
8 2METOSSIPROPAPOLO  
9 12PROPYLENGLICOLE

	15	15	15	15	19	20
	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	LIQUID	LIQUID
	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %	Kg/h %
1 PROPYLENE	489 93.36	837 17.05		5.62 .0451		
2 PROPANO	34.5 0.340	33.4 1.075		.01 .0023		
3 OSSIDO PROPYLENE	.66 .1072	4502 81.87	1956 24.68	12460 99.95		
4 METANOLO	.0003	.06 .0011	5553 76.16	.62 .0050	100 .5340	
5 ACQUA		.03 .0006	12.4 .7653	.11 .0009	17950 98.06	
6 ACQUA OSSIGENATA						
7 1METOSSIPROPAPOLO			.02 .0002		255 1.418	
8 2METOSSIPROPAPOLO					262 1.400	
9 12PROPYLENGLICOLE					109 .5836	
TEMPERATURA, C	-40.3	30.4	62.0	40.0	146.8	
PRESSIONE, Kg/cm2	1.3	1.1	1.5	1.3	4.6	
PORTATA, kg/h	525.	3500.	7522.	12467.	18727.	

## RIVENDICAZIONI

1) Procedimento in continuo per la preparazione di ossidi olefinici per ossidazione diretta di una olefina con acqua ossigenata, in presenza di un mezzo solvente, di un sistema catalitico costituito da una zeolite contenente titanio e da un agente neutralizzante, detto procedimento essendo caratterizzato dal fatto di comprendere i seguenti stadi operativi:

- a) alimentare ad un primo reattore R1 una porzione dell'olefina di carica totale unitamente ad una soluzione acquosa di  $H_2O_2$ , al solvente di riciclo e all'agente neutralizzante;
- b) alimentare il prodotto liquido filtrato del primo reattore R1 ad una prima colonna di distillazione D1 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente e acqua ossigenata;
- c) alimentare il prodotto di coda della prima colonna di distillazione D1, unitamente ad una seconda porzione dell'olefina di carica totale, ad un secondo reattore R2;

- d) alimentare il prodotto liquido filtrato del secondo reattore R2 ad una seconda colonna di distillazione D2 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente ed acqua ossigenata;
- e) alimentare il prodotto di coda della seconda colonna di distillazione D2, unitamente ad una terza porzione dell'olefina di carica fresca, ad una terza unità di reazione R3 per l'esaurimento dell'acqua ossigenata;
- f) alimentare il prodotto liquido dell'unità di reazione R3 ad una terza colonna di distillazione D3 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente da ossido olefinico ed un prodotto di coda costituito essenzialmente da solvente e da acqua;
- g) alimentare i prodotti di testa delle colonne di distillazione D1, D2 e D3, unitamente agli sfiati dei reattori, ad una colonna di distillazione D4 per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente dall'olefina non reagita, riciclata ai reattori R1 e R2, ed un prodotto di coda costituito

essenzialmente dall'ossido olefinico;

- h) alimentare il prodotto di coda della colonna di distillazione D4 ad una sezione di purificazione per recuperare l'olefina residua non reagita, riciclata ai reattori R1 e R2, una fase liquida costituita essenzialmente da solvente, riciclata alla terza colonna di distillazione D3, e l'ossido olefinico a purezza commerciale.
- i) alimentare il prodotto di coda della terza colonna di distillazione D3 ad una sezione di recupero solvente per ottenere un prodotto di testa costituito essenzialmente dal solvente, riciclato al reattore R1, ed un prodotto di fondo costituito essenzialmente da acqua e dai sottoprodotti di reazione che sono scaricati.
- 2) Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui l'olefina è propilene con una purezza superiore al 70%.
- 3) Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui l'acqua ossigenata è utilizzata come soluzione acquosa con titolo minimo dell'1% in peso.
- 4) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il solvente

usato come mezzo di reazione è scelto fra i liquidi compatibili con l'acqua ossigenata e in grado di solubilizzare l'olefina e l'ossido olefinico prodotto.

- 5) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore è caricato direttamente nei reattori R1 e R2 in quantità comprese fra il 2 e il 10% in peso, rispetto al totale miscela liquido reattiva + catalizzatore (slurry).
- 6) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui l'agente neutralizzante, o co-catalizzatore, è scelto fra i sali organici e/o inorganici di metalli alcalini o alcalino terrosi.
- 7) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione di ossidazione avviene a temperatura compresa fra -10 e 100°C, a pressione relativa compresa fra 1 e 25 bar con una portata dei reagenti tale da dare rapporti molari olefina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> compresi fra 1 e 20.
- 8) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui i reattori R1 e R2 sono del tipo CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) o PFR (Plug Flow Reactor), sono isotermi

ed operano con condizioni operative sostanzialmente identiche.

- 9) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, in cui l'unità di reazione R3 è costituita da tre reattori tubolari isotermi o adiabatici, disposti in serie ed operanti sostanzialmente alle stesse condizioni di R1 e R2.
- 10) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la reazione globale di ossidazione dell'olefina viene condotta in modo tale da avere nella corrente in uscita dall'unità R3 una concentrazione di  $H_2O$  inferiore alle 100 ppm, con selettività della stessa ad ossido olefinico superiore al 95%.
- 11) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le colonne di distillazione D1, D2 e D3 operano sostanzialmente con le stesse condizioni operative e scaricano di testa correnti in fase vapore costituite essenzialmente da olefina non reagita, ossido olefinico, inerti e vapori di solvente.
- 12) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la sezione di purificazione comprende almeno una colonna di



distillazione che separa di testa vapori residui ancora presenti (olefina non reagita e gas inerti), di fondo una corrente liquida contenente solvente e ossido olefinico, riciclata alla colonna di distillazione D3, e, lateralmente, una corrente liquida costituita da ossido olefinico a purezza commerciale (>99,95%).

13) Procedimento secondo la rivendicazione 12, in cui la colonna di distillazione della sezione di purificazione è una colonna a riempimento.

14) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la sezione di recupero del solvente è costituita da almeno una colonna di distillazione dalla testa della quale si recupera il solvente, riciclato, mentre di coda si scaricano l'acqua e i sottoprodotti di reazione.

15) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il calore di condensazione recuperato alla testa della colonna di recupero del solvente, è utilizzato per servire tutte le utenze di ribollimento.

Milano, 12 DIC. 1996

GBC

Il Mandatarie Dott. Marco GENNARI

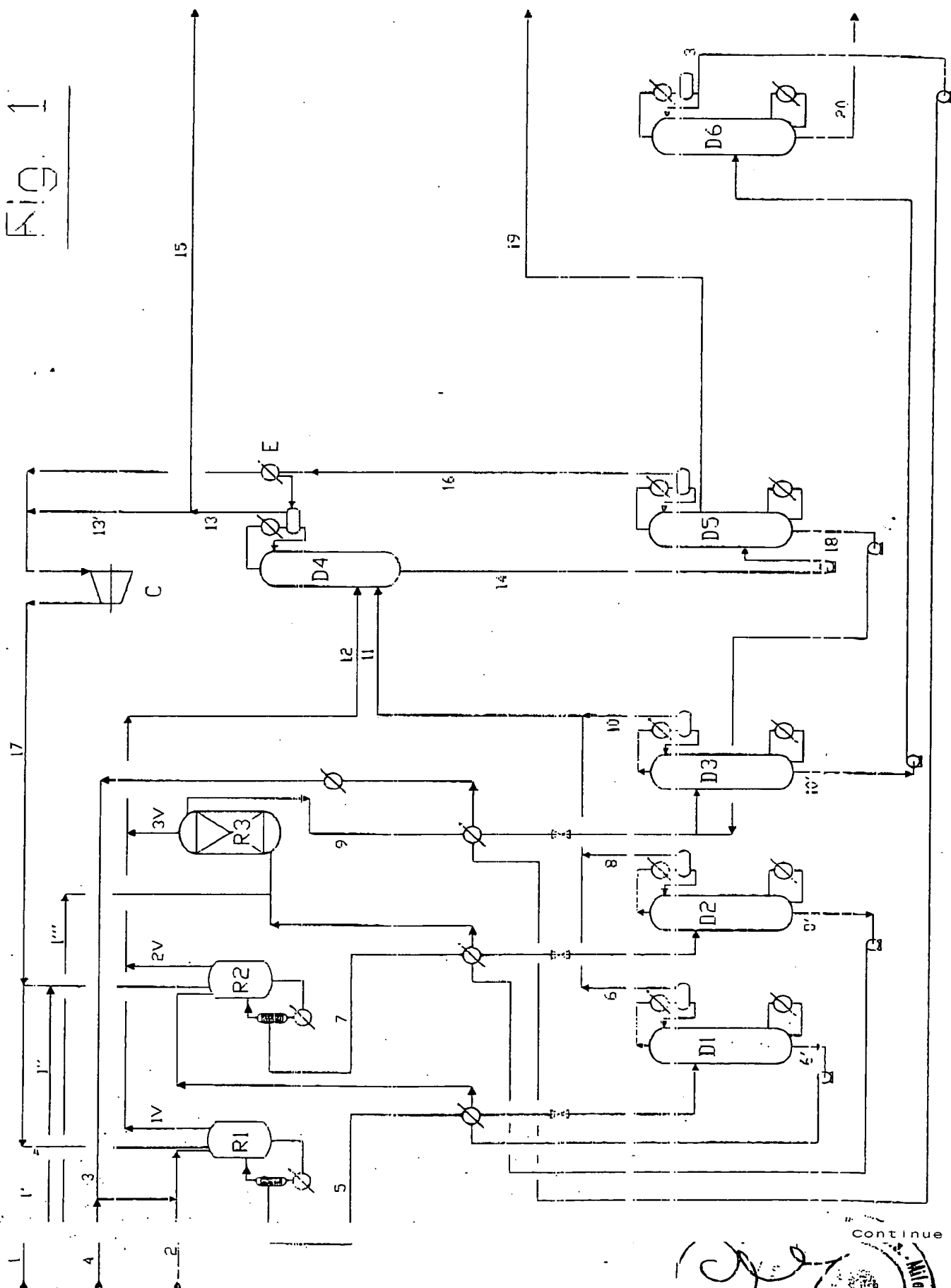
(B-55/96-01)

- 26 -



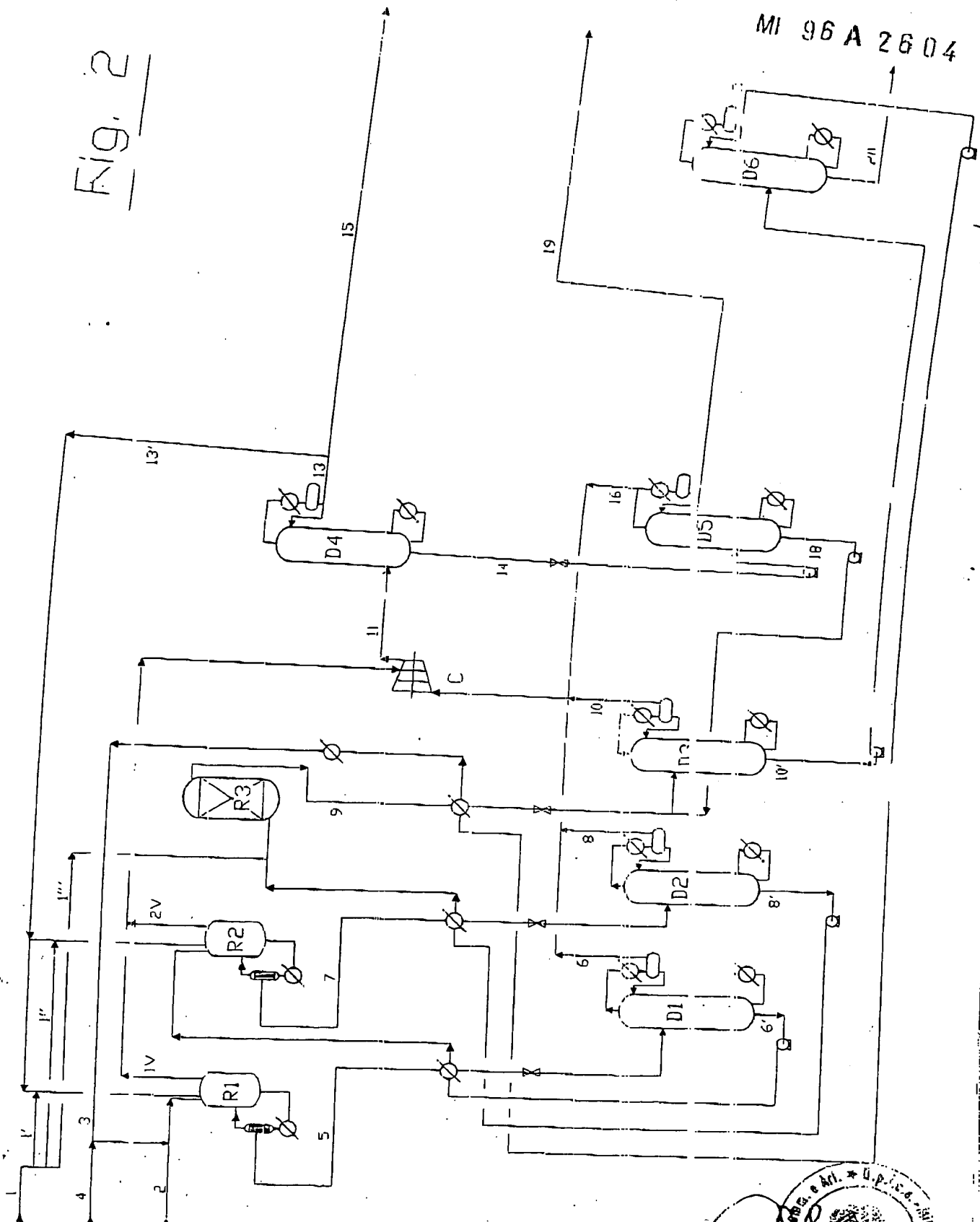
MI 96 A 2604

Fig. 1

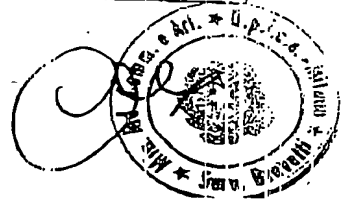
*Manifattura*

Continue 001

Fig. 2



MI 96 A 26 04



*Manif.*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**